

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167859

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) IntCl<sup>°</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 41/80

C 0 4 B 41/80

A

H 0 1 L 21/68

H 0 1 L 21/68

N

// C 2 3 F 15/00

C 2 3 F 15/00

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/302

B

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-339103

(22) 出願日

平成8年(1996)12月5日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区須田町2番56号

(72) 発明者 相原 晴文

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市長区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

(54) 【発明の名称】 セラミックス部品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】腐食性ガスに対して暴露されるセラミックスの部品を製造するのに際して、腐食性ガスへの暴露時のパーティクルの発生を抑制する。

【解決手段】セラミックスの表面に対して少なくとも研削加工を施すことによって所定形状の加工品を得、この加工品を熱処理することによって、セラミックス部品を得る。好ましくは、加工品の加工面に、セラミックス内の粒子の加工面が露出しており、加工品を熱処理に供することによって、各粒子の各加工面のエッジを鈍化させる。また、セラミックスの焼結体の焼結温度を $T_0$ としたとき、熱処理の温度を $T_0$ 以下、 $T_0 - 300^{\circ}\text{C}$ 以上とする。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品であって、

このセラミックス部品がセラミックスの加工品からなっており、前記セラミックス部品の加工面に露出する粒子に加工面が形成されており、前記各粒子の加工面のエッジが前記粒子内の物質移動によって鈍化していることを特徴とする、セラミックス部品。

【請求項2】前記腐食性ガスがハロゲン系腐食性ガスであり、前記セラミックスがアルミニウム含有セラミックスの焼結体であることを特徴とする、請求項1記載のセラミックス部品。

【請求項3】前記粒子の前記加工面のエッジの曲率半径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2記載のセラミックス部品。

【請求項4】前記セラミックス部品の前記加工面の中心線平均表面粗さ(Ra)が $1\mu\text{m}$ 以下であり、前記加工面の粗さ曲線における中心線深さRpが $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載のセラミックス部品。

【請求項5】腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品を製造する方法であって、セラミックスの表面に対して少なくとも研削加工を施すことによって所定形状の加工品を得、この加工品を熱処理することによって前記セラミックス部品を得ることを特徴とする、セラミックス部品の製造方法。

【請求項6】前記加工品の加工面に前記セラミックスの粒子の加工面が露出しており、前記加工品を前記熱処理に供することによって前記の各粒子の各加工面のエッジを鈍化させることを特徴とする、請求項5記載のセラミックス部品の製造方法。

【請求項7】前記セラミックスに前記研削加工を施して前記加工品の加工面を形成した後、この加工面に対して鏡面研磨加工を施すことなく前記加工品を前記熱処理に供することを特徴とする、請求項5または6記載のセラミックス部品の製造方法。

【請求項8】前記腐食性ガスがハロゲン系腐食性ガスであり、前記セラミックスがアルミニウム含有セラミックスの焼結体であることを特徴とする、請求項5～7のいずれか一つの請求項に記載のセラミックス部品の製造方法。

【請求項9】前記焼結体の焼結温度を $T_0$ としたとき、前記熱処理の温度を $T_0$ 以下、 $T_0 - 300^\circ\text{C}$ 以上とすることを特徴とする、請求項8記載のセラミックス部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造装置中においては、エッチングガス、クリーニングガス等としてハロゲン系腐食性ガスを使用する。こうした用途に使用する各種の製品は、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 等のハロゲン系腐食性ガス、ないしそのプラズマに対してさらされるので、ハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性が必要である。こうした耐蝕性の高い材質としては、緻密質アルミナ、窒化アルミニウムが知られている。緻密質アルミナ、窒化アルミニウムがハロゲン系腐食性ガスに対して耐食性を有していることは、特開平5-251365号公報に記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、緻密質アルミナによって、半導体製造装置内に設置するための各種部品を開発していた。しかし、この過程で、次の問題点に遭遇した。例えば、エッチング装置において、ハロゲン系腐食性ガスを用いてプラズマを発生させた際に、緻密質アルミナ部材からパーティクルが発生した。

【0004】本発明者は、緻密質アルミナ部材の表面を研削加工した後に鏡面研磨加工し、更にこの加工面にブラッシングをかけて洗浄してみた。しかし、やはりハロゲン系腐食性ガスを流したときにパーティクルが発生した。

【0005】本発明の課題は、腐食性ガスに対して暴露されるセラミックスの部品を製造するのに際して、腐食性ガスへの暴露時のパーティクルの発生を抑制できるようにすることである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品であって、セラミックス部品がセラミックスの加工品からなっており、セラミックス部品の加工面に露出するセラミックスの粒子に加工面が形成されており、各粒子の加工面のエッジが前記粒子内の物質移動によって鈍化していることを特徴とする。

【0007】また、本発明は、腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品を製造する方法であって、セラミックスの表面に対して少なくとも研削加工を施すことによって所定形状の加工品を得、この加工品を熱処理することによってセラミックス部品を得ることを特徴とする方法に係るものである。

【0008】腐食性ガスとしては、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ を例示できる。 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ の中で、 $\text{ClF}_3$ が特にFラジカルの解離度が高く、同じ温度およびプラズマ出力下で比較すると、最も強い腐食性を有している。

【0009】例えば、半導体製造用部材を製造するためには、まず緻密質アルミナや窒化アルミニウムからなる焼結体を製造し、この焼結体を研削加工することによって、所定の形状と寸法とを有する半導体製造用部材を製

造する。

【0010】本発明者は、例えば緻密質アルミナ部材をハロゲン系腐食性ガスに対して暴露し、パーティクルが発生した場合に、その緻密質アルミナ部材の表面形態を観察した。図1は、ハロゲン系腐食性ガスに暴露する前の緻密質アルミナ部材の表面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真であり、図2は、図1の緻密質アルミナ部材をハロゲン系腐食性ガスに暴露した後の表面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。この緻密質アルミナ部材の表面では、研削加工によって各粒子に加工面ないし平坦面が形成されており、各粒子の加工面のエッジが鋭角的に切り立っている。図2の写真をみると、各粒子の平坦面のエッジから浸食が進行しているものと思われる。

【0011】そこで、本発明者は、焼結体の表面に対して少なくとも研削加工を施すことによって所定形状の加工品を得た後に、この加工品を熱処理することを想到した。そして、こうして得たセラミックス部品を種々の腐食性ガスに対して暴露したところ、パーティクルの発生が著しく抑制されることを見だし、本発明に到達した。

【0012】本発明者は、更に、このようにして得た緻密質アルミナ部品の表面を観察してみたところ、図3に示すように、加工品の加工面に露出していた各粒子の各加工面のエッジが鈍化していることを発見した。そして、図3の緻密質アルミナ部品をハロゲン系腐食性ガスに高温で暴露させた後に、その表面状態を観察してみたところ、図4に示すように、各粒子の腐食の進行が顕著に抑制されていた。

【0013】本発明者は、これらの知見に基づいて、前記セラミックス部品におけるパーティクルの発生原因について更に検討し、次の知見を得た。例えば図6に模式的に示すように、焼結体3の表面2は焼成面（アズファイヤー面）である。この表面2に沿って、例えば回転砥石1を中心軸1aを中心として矢印Aのように回転させながら、矢印B方向へと移動させ、表面2を研削加工する。

【0014】こうして得られた加工品をハロゲン系腐食性ガスに対して暴露すると、製造ロットによっては多量のパーティクルが発生していた。このパーティクルをEDS（エネルギー分散型分光器）で分析することによって、パーティクルの組成が焼結体と同じアルミナからなっていることがわかった。また、図2に示すように、粒界の隙間と、破碎粒子の鋭角的なエッジ部分が観察されており、かなりの加工ダメージが残存しているものと推定した。

【0015】これと共に、加工品の加工面の中心線平均表面粗さ（Ra）が0.4μmであるときに、この加工品をハロゲン系腐食性ガスに対して暴露すると、Raが0.6μmに上昇していた。この結果から、加工時に発

生したマイクロクラックが、ハロゲン系腐食性ガスに対する暴露の間に進展し、マイクロクラックの近傍が加工面から剥離してパーティクルになるものと推定される。

【0016】この知見について、図6～図8の模式図を参照しつつ、更に説明する。前記したように回転砥石1が進行すると、加工面4が生成し、かつ回転砥石1の後方にパーティクル5が発生する。この加工面4を拡大すると、加工面4の表面領域から内部へと向かって、微細なマイクロクラック7が多数伸長しており、また、凹部6が残存している。この凹部6は、もともと焼成面2に存在していたものと、研削加工時の粒子の脱落によって生じたものを含んでいる。

【0017】この加工面4をハロゲン系腐食性ガスに対して暴露すると、図7（a）に示すように、各マイクロクラック7Aの先端などから、例えば8A、8B、8Cに示すように腐食が進行し、マイクロクラック7A同士が連絡する傾向がある。この結果、図7（b）に示すように、パーティクル9A、9B、9Cが加工面から脱落し、新しい凹部12A、12B、12Cが生成するものと思われる。特に、図1と図2とを対比すると、こうしたマイクロクラックの連絡等による腐食の進行は、各粒子の加工面の先鋭なエッジとその周辺を起点として、進行し易いものと考えられる。

【0018】本発明に従って、加工品を熱処理することによって、各粒子の表面付近における物質移動を促進し、各粒子の加工面のエッジを鈍化させて、パーティクル発生の原因となるようなマイクロクラックを消滅せうものと考えられる。

【0019】このため、加工品の熱処理温度は、加工の対象である焼結体の焼結温度によって左右されるが、少なくとも加工品の表面に露出する粒子表面および粒子内で物質移動が開始される温度以上でなければならない。

【0020】具体的には、焼結体の焼結温度を $T_0$ としたとき、前記の熱処理の温度を $(T_0 - 300)^\circ\text{C}$ 以上とすることが好ましく、 $(T_0 - 200)^\circ\text{C}$ 以上とすることが、より一層好ましい。これによって、パーティクルの発生を抑制する上で十分に効果的な物質移動が、加工品の表面に露出している粒子の表面および内部で進行する。

【0021】また、前記熱処理の温度を $T_0$ 以下とすることによって、セラミックス部品の寸法収縮によるセラミックス部品の寸法精度の低下が少なく、また粗さ曲線における中心線深さ $R_p$ が大きくなりすぎない。この観点からは、前記の熱処理温度を、 $T_0 - 100^\circ\text{C}$ 以下とすることが一層好ましい。また、表面のみをレーザー照射等によって熱処理しても良い。

【0022】なお、炭化珪素焼結体または窒化珪素焼結体を熱処理することによって、焼結体の機械的強度を向上させるという発明は公知である（特開昭60-81076号公報、特開昭61-178472号公報参照）。

しかし、これらの焼結体の熱処理は、いずれも炭化珪素または窒化珪素セラミックスの強度を向上させるための熱処理である。しかも、炭化珪素も窒化珪素も、腐食性ガスに対する耐食性、特に高温のハロゲン系腐食性ガスに対する耐食性を持っておらず、従って本発明の対象であるセラミックス部品には適用できないものである。

【0023】本発明者は、緻密質アルミナ焼結体を研削加工し、電子顕微鏡で観察してみたが、図1に示すように、確かに各粒子の加工面の回りに鋭角的なエッジが見えるが、しかしマイクロクラックそれ自体は、ほとんど見えない。しかし、この加工品を1200℃で加熱すると、細かいクラックないし多数の粒子が見えるようになってくる。これは、マイクロクラックが若干進展して顕在化してきたのか、あるいは加工面の近傍の残留応力が顕在化してクラックが発生してきているものと考えられる。

【0024】本発明のセラミックス部品においては、その表面に露出している粒子の加工面のエッジの曲率半径が、0.1μm以上であることが特に好ましい。この上限は現実的には2μmである。

【0025】また、セラミックス部品の加工面の中心線平均表面粗さ(Ra)が、1μm以下であることが特に好ましく、これによってハロゲン系腐食性ガスに対する耐食性が一層向上する傾向がある。また、セラミックス部品の加工面の粗さ曲線における中心線深さRpを、1.5μm以下とすることが好ましい。これによって、やはり凹部内の壁面からのマイクロクラックの進展が抑制される。

【0026】粗さ曲線における中心線深さRpについて説明する。前記加工面の粗さ曲線を得、この粗さ曲線の中心線を求める。中心線とは、粗さ曲線の平均線に対して平行であって、中心線と粗さ曲線とによって囲まれる領域の面積が、中心線の両側で等しくなるような直線を言う。粗さ曲線における中心線深さとは、粗さ曲線を基準長さの区間だけ抜き取ったときに、その区間内で中心線から見て最高の山頂から中心線までの縦方向の距離を言う。

【0027】本発明のセラミックス部品の全体が、アルミニウムを含有するセラミックスからなっている必要はないが、セラミックス部品の少なくともハロゲン系腐食性ガスに対して接触する部分は、アルミニウムを含有するセラミックスからなっていることが好ましい。

【0028】本発明のセラミックス部品の適用対象としては、アルミニウムを含有するセラミックスからなる基材中に抵抗発熱体を埋設したセラミックスヒーター、基材中に静電チャック用電極を埋設したセラミックス静電チャック、基材中に抵抗発熱体と静電チャック用電極とを埋設した静電チャック付きヒーター、基材中にプラズマ発生用電極を埋設した高周波発生用電極装置のような、能動型装置を例示することができる。

【0029】また、本発明のセラミックス部品を、ダメージウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板に対して適用できる。また、前記の能動型装置を半導体製造装置内の所定箇所に保持するためのアームを例示できる。

【0030】また、本発明においては、焼結体に研削加工を施して加工面を形成した後、この加工面に対して鏡面研磨加工を施すことなく、加工品を熱処理に供することができる。この場合には、高コストの鏡面研磨加工を実施することなく、しかもパーティクルを著しく抑制できる。

【0031】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

(緻密質アルミナ焼結体の製造) 平均粒径0.5μmのアルミナ粉末100重量部に対して、60重量部の水を添加して混合物を得、この混合物をアトライターによって3時間混合し、スラリーを得た。このスラリーに、2重量部に相当する量のポリビニルアルコールを添加し、このスラリーをスプレードライヤーによって造粒し、球状の造粒粒子を得た。

【0032】ゴム型の内部に造粒粒子を充填し、コールドアイソスタティックプレス法によって3トン/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、成形体を得た。得られた成形体を、大気雰囲気中で、20℃/時間の昇温速度によって最高温度500℃まで加熱し、500℃で15時間保持して脱脂体を得た。この脱脂体を、大気雰囲気中、1600℃で3時間保持し、焼結体を得た。

【0033】焼結体のRaは1.4~2.7μmであり、Rpは3.8~9.6μmであった。

【0034】(比較例1) この焼結体を、ダイヤモンド回転砥石を使用して研削加工し、平板形状の加工品を得た。この加工品について、アルキメデス法によって気孔率を測定し、表面粗さ計によって中心線平均表面粗さ(Ra)および粗さ曲線における中心線深さRpを測定した。

【0035】また、半導体製造装置用のチャンバーの内部に加工品の試験片を収容し、温度400℃でNF<sub>3</sub>ガスを用いてプラズマを発生させ、試験片をプラズマ中に10時間暴露させた。プラズマに暴露した後の試験片に対して、鏡面研磨された半導体ウエハーを押しつけ、50g/cm<sup>2</sup>の荷重を加えた。この半導体ウエハーの鏡面に付着したパーティクルの量を、半導体製造工場で一般的なウエハー・ゴミ検査装置を使用して、測定した。

【0036】経験的には、上記の試験方法によって半導体ウエハーから検出されるパーティクルの量が30個/cm<sup>2</sup>以下であれば、パーティクルによる半導体不良が発生しないので、30個/cm<sup>2</sup>以下を合格品とした。

更に、 $\text{NF}_3$  ガスに暴露する前後の各加工品の表面のセラミックス組織を、電子顕微鏡によって観察し、その結果を図1、図2に示した。

【0037】この結果、加工品の気孔率は0.05%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は0.7 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.04 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は120個/ $\text{cm}^2$ であった。

【0038】(本発明例1)比較例1の加工品を、大気雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1200℃まで加熱し、1200℃で3時間保持し、セラミックス部品を得た。このセラミックス部品の気孔率は0.05%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は0.7 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.07 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は60個/ $\text{cm}^2$ であった。このセラミックス部品の表面を電子顕微鏡で観察してみると、細かいクラックないし多数の粒子が見えるようになっていた。

【0039】(本発明例2)比較例1の加工品を、大気雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1300℃まで加熱し、1300℃で3時間保持し、セラミックス部品を得た。

【0040】このセラミックス部品の気孔率は0.05%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は0.9 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.13 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は30個/ $\text{cm}^2$ であった。このセラミックス部品の加工面のセラミックス組織の電子顕微鏡写真を、図5に示す。これから判るように、1200℃で熱処理して得たセラミックス部品の加工面に顕在化していた細かい粒子が焼結し、また各粒子のエッジの鈍化が進行している。

【0041】(本発明例3)比較例1の加工品を、大気雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1500℃まで加熱し、1500℃で3時間保持し、セラミックス部品を得た。

【0042】このセラミックス部品の気孔率は0.05%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は1.1 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.8 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は10個/ $\text{cm}^2$ であった。このセラミックス部品の加工面のセラミックス組織の電子顕微鏡写真を、図3に示す。また、このセラミックス部品を $\text{NF}_3$  ガスに暴露した後の、加工面のセラミックス組織の電子顕微鏡写真を、図4に示す。

【0043】(本発明例4)比較例1の加工品を、大気雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1600℃まで加熱し、1600℃で3時間保持し、セラミックス部品を得た。このセラミックス部品の気孔率は0.05%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は1.4 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は1.3 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は5個/ $\text{cm}^2$

であった。

【0044】(本発明例5)比較例1の加工品を、大気雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1700℃まで加熱し、1700℃で3時間保持し、セラミックス部品を得た。このセラミックス部品の気孔率は0.04%であり、 $R_a$ は0.4 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は3.5 $\mu\text{m}$ に増加していた。粒子の加工面のエッジの曲率半径は1.9 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は4個/ $\text{cm}^2$ であった。

【0045】(窒化アルミニウム焼結体の製造)平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ 、酸素含有量が1.3重量%以下、陽イオン不純物が0.3重量%以下である窒化アルミニウム粉末に対して、0.1重量%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末を添加した。この混合粉末を、有機溶媒を用いてトロンメルで3時間以上湿式混合し、スラリーを得た。得られたスラリーをスプレードライヤーによって造粒し、顆粒粉末を得た。この顆粒粉末を、成形圧力200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形して成形体を得、この成形体を、成形圧力200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、焼成温度1800℃でホットプレス焼成し、焼結体を得た。

【0046】この焼結体の $R_a$ は1.2~2.5 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は1.9~5.6 $\mu\text{m}$ であった。

【0047】(比較例2)この焼結体を、ダイヤモンド回転砥石を使用して研削加工し、平板形状の加工品を得た。この加工品について、アルキメデス法によって気孔率を測定し、表面粗さ計によって中心線平均表面粗さ( $R_a$ )および粗さ曲線における中心線深さ $R_p$ を測定した。また、前記したようにして、 $\text{NF}_3$  ガスに暴露し、パーティクルの量を測定した。

【0048】この結果、加工品の気孔率は0.01%であり、 $R_a$ は0.1 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は0.4 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.03 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は210個/ $\text{cm}^2$ であった。

【0049】(本発明例6)比較例2の加工品を、窒素雰囲気中で、200℃/時間の昇温速度によって最高温度1700℃まで加熱し、1700℃で4時間保持し、セラミックス部品を得た。このセラミックス部品の気孔率は0.01%であり、 $R_a$ は0.2 $\mu\text{m}$ であり、 $R_p$ は0.6 $\mu\text{m}$ であった。粒子の加工面のエッジの曲率半径は0.2 $\mu\text{m}$ であった。パーティクル量は10個/ $\text{cm}^2$ であった。

【0050】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、腐食性ガスに対して暴露されるセラミックス部品を製造するのに際して、腐食性ガスへの暴露時のパーティクルの発生を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハロゲン系腐食性ガスに暴露する前の緻密質アルミナ部品の加工面のセラミックス組織を示す電子顕微

鏡写真である。

【図2】図1の緻密質アルミナ部品をハロゲン系腐食性ガスに暴露した後の加工面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】図1の緻密質アルミナ部品を1500℃での熱処理に供した後の、加工面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】図3の緻密質アルミナ部品をハロゲン系腐食性ガスに暴露した後の加工面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】図1の緻密質アルミナ部品を1300℃での熱処理に供した後の、加工面のセラミックス組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】焼結体3の表面2を回転砥石1によって研削加工したときの、加工面4におけるパーティクルおよびマイクロクラックなどの発生プロセスを図解する模式図で

ある。

【図7】(a)、(b)は、研削加工面4をハロゲン系腐食性ガスに対して暴露した後の状態を図解する模式図である。

【符号の説明】

- 1 回転砥石    2 焼結体の表面(焼成面)    3 焼結体  
4 加工面    5 パーティクル    6 凹部    7 マイクロクラック  
10 7A ハロゲン系腐食性ガスに対して暴露された後のマイクロクラック    8A、8B、8C マイクロクラックの進展部分    9A、9B、9C ハロゲン系腐食性ガスへの暴露によって発生したパーティクル    12 A、12B、12C ハロゲン系腐食性ガスへの暴露によって生成した凹部

【図1】

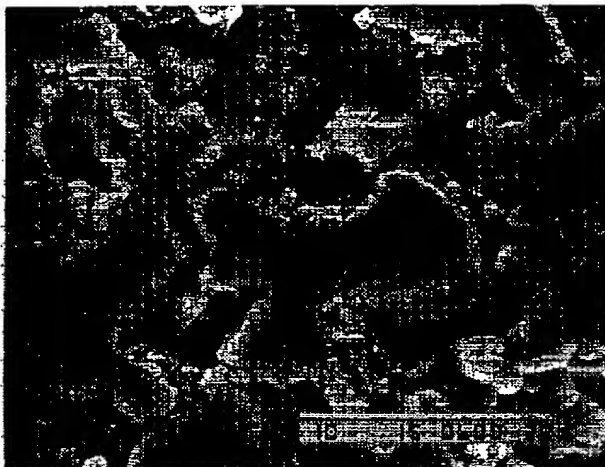
図面代用写真



5 μm

【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



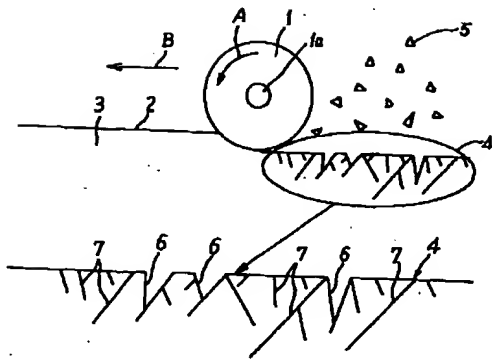
【図5】

図面代用写真

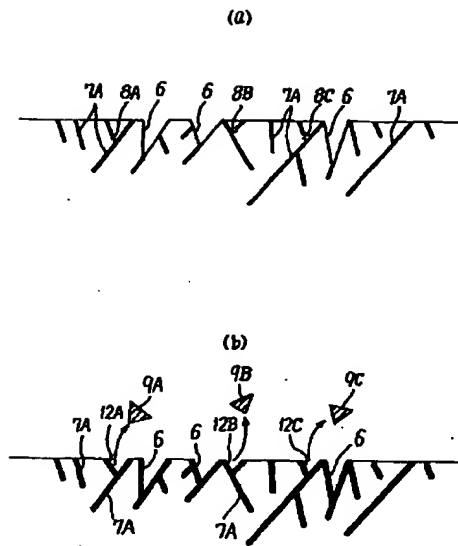




【図6】



【図7】



**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of manufacturing the ceramic parts exposed to a corrosive gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] A halogen system corrosive gas is used as etching gas, cleaning gas, etc. into semiconductor fabrication machines and equipment. various kinds of products used for such a use --  $\text{ClF}_3$  and  $\text{NF}_3$  etc. -- since it is exposed to a halogen system corrosive gas or its plasma, the corrosion resistance over a halogen system corrosive gas is required. A substantia-compacta alumina and aluminium nitride are known as the high quality of the material of such corrosion resistance. It is indicated by JP,5-251365,A that a substantia-compacta alumina and aluminium nitride have corrosion resistance to a halogen system corrosive gas.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person was developing the various parts for installing in semiconductor fabrication machines and equipment with the substantia-compacta alumina. However, the following trouble was encountered in this process. For example, in the etching system, when generating plasma using a halogen system corrosive gas, particle occurred from the substantia-compacta alumina member.

[0004] this invention person -- a substantia-compacta alumina -- after carrying out the grinding process of the front face of a member, mirror-polishing processing was carried out, and it washed to this processing side further, having applied brushing. However, when a halogen system corrosive gas was passed too, particle occurred.

[0005] The technical problem of this invention is enabling it to suppress generating of the particle at the time of exposure to a corrosive gas on the occasion of manufacturing the parts of ceramics exposed to a corrosive gas.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This inventions are ceramic parts exposed to a corrosive gas, and ceramic parts consist of a workpiece of ceramics, the processing side is formed in the particle of the ceramics exposed to the processing side of ceramic parts, and they are characterized by the edge of the processing side of each particle having become slow according to the mass transfer in the aforementioned particle.

[0007] Moreover, this invention is the method of manufacturing the ceramic parts exposed to a corrosive gas, and relates to the method characterized by obtaining the workpiece of a predetermined configuration and obtaining ceramic parts by heat-treating this workpiece by performing a grinding process at least to the front face of ceramics.

[0008] As a corrosive gas,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ , and  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HBr}$  can be illustrated.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$ , and  $\text{ClF}_3$  In inside, it is  $\text{ClF}_3$ . It has corrosive [ strongest ], if especially the degree of dissociation of F radical is high and compares under the same temperature and a plasma output.

[0009] For example, in order to manufacture the member for semiconductor manufacture, the member for semiconductor manufacture which has a predetermined configuration and a predetermined size is manufactured by manufacturing the sintered compact which consists of a substantia-compacta alumina or aluminium nitride first, and carrying out the grinding process of this sintered compact.

[0010] the case where this invention person exposed for example, the substantia-compacta alumina member to the halogen system corrosive gas, and particle occurs -- the substantia-compacta alumina -- the surface gestalt of a member was observed the substantia-compacta alumina before exposing drawing 1 to a halogen system corrosive gas -- it is the electron microscope photograph which shows the ceramic organization of the front face of a member, and drawing 2 is an electron microscope photograph which shows the ceramic organization of the front face after exposing the substantia-compacta alumina member of drawing 1 to a halogen system corrosive gas this substantia-compacta alumina -- on the surface of the member, the processing side or the flat side is formed in each particle of the grinding process, and the edge of the processing side of each particle rises steeply sharply. If the photograph of drawing 2 is seen, it will be thought that corrosion is advancing from the edge of the flat side of each particle.

[0011] Then, this invention person hit on an idea of heat-treating this workpiece, after getting the workpiece of a predetermined configuration by performing a grinding process at least to the front face of a sintered compact. And when the ceramic parts obtained in this way were exposed to various corrosive gases, it found out that generating of particle was suppressed remarkably and this invention was reached.

[0012] When this invention person observed the front face of the substantia-compacta alumina parts which carried out still in this way and were obtained, as shown in drawing 3, he discovered that the edge of each processing side of each particle exposed to the processing side of a workpiece had become slow. And after making the substantia-compacta alumina parts of drawing 3 expose to a halogen system corrosive gas at an elevated temperature, when the surface state was observed, as shown in drawing 4, advance of the corrosion of each particle was suppressed notably.

[0013] Based on these knowledge, this invention person considered further the cause of generating of the particle in the aforementioned ceramic parts, and acquired the following knowledge. For example, as typically shown in drawing 6, the front face 2 of a sintered compact 3 is a baking side (AZUFA year side). Rotating the rotation grinding stone 1 like Arrow A focusing on medial-axis 1a along this front face 2, it is made to move in the direction of arrow B, and the grinding process of the front face 2 is carried out.

[0014] In this way, when the obtained workpiece was exposed to the halogen system corrosive gas, a lot of particle had occurred depending on the manufacture lot. By analyzing this particle by EDS (energy-dispersion type spectroscopy) showed that composition of particle consisted of the same alumina as a sintered compact. Moreover, as shown in drawing 2, the crevice between grain boundaries and the keen edge portion of a spallation particle are observed, and that in which the remarkable processing damage remains was presumed.

[0015] When the center line average surface roughness (Ra) of the processing side of a workpiece was 0.4 micrometers and this workpiece was exposed to the halogen system corrosive gas with this, Ra was going up to 0.6 micrometers. What the micro crack generated at the time of processing progresses between exposure to a halogen system corrosive gas, and it exfoliates near the micro crack from a processing side, and becomes particle from this result is presumed.

[0016] This knowledge is explained further, referring to the \*\* type view of drawing 6 - drawing 8. If the rotation grinding stone 1 advances as described above, the processing side 4 will generate and particle 5 will occur behind the rotation grinding stone 1. If this processing side 4 is expanded, toward the interior of a surface field shell of the processing side 4, many detailed micro cracks 7 are developing, and the crevice 6 remains. This crevice 6 contains what existed in the baking side 2 from the first, and the thing produced by defluxion of the particle at the time of a grinding process.

[0017] When this processing side 4 is exposed to a halogen system corrosive gas, as shown in drawing 7 (a), from the nose of cam of each micro crack 7A etc., as shown, for example in 8A, 8B, and 8C, corrosion advances, and there is an inclination which micro crack 7A connects. Consequently, as shown in drawing 7 (b), Particle 9A, 9B, and 9C drops out of a processing side, and is considered that the new crevices 12A, 12B, and 12C generate. It is thought that advance of the corrosion by connection of such a micro crack etc. will tend to advance with the acute edge and the circumference of the processing side of each particle as the starting point if drawing 1 and drawing 2 are contrasted especially.

[0018] According to this invention, it is thought by heat-treating a workpiece that promote the mass transfer in near the front face of each particle, the edge of the processing side of each particle is dulled, a micro crack which causes particle generating is extinguished, and it gets.

[0019] For this reason, although the heat treatment temperature of a workpiece is influenced by the sintering temperature of the sintered compact which is the object of processing, it must be more than the temperature by which mass transfer is started within the particle front face exposed on the surface of a workpiece at least, and a particle.

[0020] Specifically, it is the sintering temperature of a sintered compact T0. When it carries out, it is desirable to carry out temperature of heat treatment of the above to more than \*\* (T0-300), and it is much more desirable to carry out to more than \*\* (T0-200). By this, when suppressing generating of particle, mass transfer effective enough advances the front face and inside a particle. [ which have been exposed on the surface of a workpiece ]

[0021] Moreover, it is the temperature of the aforementioned heat treatment T0. By considering as the following, it does not become few greatly falling [ of the dimensional accuracy of the ceramic parts by size contraction of ceramic parts ] the center line depth Rp in a roughness curve too much. It is much more desirable to make the aforementioned heat treatment temperature into less than [ T0-100 degree C ] from this viewpoint. Moreover, you may heat-treat only a front face by laser radiation etc.

[0022] In addition, invention of raising the mechanical strength of a sintered compact is well-known by heat-treating a silicon-carbide sintered compact or a silicon-nitride sintered compact (refer to JP,60-81076,A and JP,61-178472,A). However, each heat treatment of these sintered compacts is heat treatment for raising the intensity of a silicon carbide or silicon-nitride ceramics. And neither a silicon carbide nor a silicon nitride has the corrosion resistance over a corrosive gas, and the corrosion resistance over an especially hot halogen system corrosive gas, therefore cannot apply them to the ceramic parts which are the objects of this invention.

[0023] Although a keen edge looks [ show / although this invention person did the grinding process of the substantia-compacta alumina sintered compact and observed it with the electron microscope / in drawing 1 ] sure to the surroundings of the processing side of each particle, it is hardly visible in itself / micro crack /. However, when this workpiece is heated at 1200 degrees C, the particle of a fine crack or a large number can come to be seen. The residual stress near that the micro crack progressed a little and has actualized or the processing side actualizes, and this is considered [ that a crack is occurring and ].

[0024] In the ceramic parts of this invention, it is desirable that the radius of curvature of the edge of the processing side of the particle exposed to the front face is especially 0.1 micrometers or more. This upper limit is 2 micrometers actually.

[0025] Moreover, it is desirable that the center line average surface roughness (Ra) of the processing side of ceramic parts is especially 1 micrometer or less, and there is an inclination for the corrosion resistance over a halogen system corrosive gas to improve further by this. Moreover, it is desirable to set the center line depth Rp in the roughness curve of the processing side of

ceramic parts to 1.5 micrometers or less. Progress of the micro crack from the wall surface in a crevice is too suppressed by this. [0026] The center line depth  $R_p$  in a roughness curve is explained. The roughness curve of the aforementioned processing side is obtained and the center line of this roughness curve is searched for. A straight line to which the area of the field which is parallel and is surrounded by a center line and the roughness curve to the average line of a roughness curve is the both sides of a center line, and becomes equal is called center line. When only the section of criteria length samples a roughness curve, the center line depth in a roughness curve is seen from a center line in the section, and means a distance lengthwise [ from the No. 1 summit of the mountain to a center line ].

[0027] Although the whole ceramic part of this invention does not need to consist of ceramics containing aluminum, as for the portion of ceramic parts which contacts to a halogen system corrosive gas at least, consisting of ceramics containing aluminum is desirable.

[0028] Active mold equipment like the arrangement of electrode for RF generating which laid the electrode for plasma generating underground into the ceramic heater which laid the resistance heating element underground into the base material which consists of ceramics containing aluminum as a candidate for application of the ceramic parts of this invention, the ceramic static chuck which laid the electrode for electrostatic chucks underground into the base material, the heater with an electrostatic chuck which laid the resistance heating element and the electrode for electrostatic chucks underground into the base material, and the base material can illustrate.

[0029] Moreover, it is applicable to the lift pin for supporting the dome for generating the tube for generating a dummy wafer, a shadow ring, and RF plasma for the ceramic parts of this invention, and RF plasma, a RF transparency aperture, an infrared transparency aperture, and a semiconductor wafer, and a shower board. Moreover, the arm for holding above active mold equipment in the predetermined part in semiconductor fabrication machines and equipment can be illustrated.

[0030] Moreover, heat treatment can be presented with a workpiece in this invention, without giving mirror-polishing processing to this processing side, after performing a grinding process to a sintered compact and forming a processing side. In this case, moreover, particle can be suppressed remarkably, without carrying out mirror-polishing processing of high cost.

[0031]

[Example] Hereafter, a still more concrete experimental result is described.

(Manufacture of a substantia-compacta alumina sintered compact) To the alumina powder 100 weight section of 0.5 micrometers of mean particle diameters, the water of 60 weight sections was added, mixture was obtained, this mixture was mixed by attritor for 3 hours, and the slurry was obtained. To this slurry, the polyvinyl alcohol of the amount equivalent to 2 weight sections was added, this slurry was corned by the spray dryer to it, and the spherical granulation particle was obtained to it.

[0032] The interior of a rubber die is filled up with a granulation particle, and it is 2 3t/cm by the cold isostatic-press method. It fabricated by the pressure and the Plastic solid was obtained. The obtained Plastic solid was heated to 500 degrees C of maximum temperatures by the 20 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, it held at 500 degrees C for 15 hours, and the degreasing object was acquired. This degreasing object was held at 1600 degrees C among air atmosphere for 3 hours, and the sintered compact was obtained.

[0033]  $R_a$  of a sintered compact was 1.4-2.7 micrometers, and  $R_p$  was 3.8-9.6 micrometers.

[0034] (Example 1 of comparison) The grinding process of this sintered compact was carried out using the diamond rotation grinding stone, and the workpiece of a monotonous configuration was obtained. About this workpiece, porosity was measured by the Archimedes method and the center line depth  $R_p$  in center line average surface roughness ( $R_a$ ) and a roughness curve was measured with the surface roughness meter.

[0035] Moreover, the test piece of a workpiece is held in the interior of the chamber for semiconductor fabrication machines and equipment, and it is NF3 at the temperature of 400 degrees C. Plasma was generated using gas and the test piece was made to expose into plasma for 10 hours. The semiconductor wafer by which mirror polishing was carried out is pushed to the test piece after being exposed to plasma, and it is 2 50g/cm. The load was added. By the semiconductor plant, common wafer dust test equipment was used and the amount of the particle adhering to the mirror plane of this semiconductor wafer was measured.

[0036] Experimentally, the amount of the particle detected by the above-mentioned test method from a semiconductor wafer is 2 30 pieces/cm. If it is the following, since the poor semiconductor by particle will not be generated, it is 2 30 pieces/cm. The following was used as the accepted product. Furthermore, NF3 It gazed at the ceramic organization of the front face of each workpiece before and after exposing to gas with the electron microscope, and the result was shown in drawing 1 and drawing 2 .

[0037] Consequently, the porosity of a workpiece was 0.05%,  $R_a$  was 0.4 micrometers, and  $R_p$  was 0.7 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.04 micrometers. the amount of particle -- 120 piece/cm<sup>2</sup> it was .

[0038] (Example 1 of this invention) The workpiece of the example 1 of comparison was heated to 1200 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, and was held at 1200 degrees C for 3 hours, and ceramic parts were obtained. The porosity of this ceramic part was 0.05%,  $R_a$  was 0.4 micrometers, and  $R_p$  was 0.7 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.07 micrometers. the amount of particle -- 60 piece/cm<sup>2</sup> it was . When the front face of this ceramic part is observed with an electron microscope, the particle of a fine crack or a large number can be seen.

[0039] (Example 2 of this invention) The workpiece of the example 1 of comparison was heated to 1300 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, and was held at 1300 degrees C for 3 hours, and ceramic parts were obtained.

[0040] The porosity of this ceramic part was 0.05%, Ra was 0.4 micrometers, and Rp was 0.9 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.13 micrometers. the amount of particle -- 30 piece/cm<sup>2</sup> it was . The electron microscope photograph of the ceramic organization of the processing side of this ceramic part is shown in drawing 5 . The fine particle which was being actualized to the processing side of the ceramic parts heat-treated and obtained at 1200 degrees C sinters, and slowdown of the edge of each particle is advancing so that it may understand from now on.

[0041] (Example 3 of this invention) The workpiece of the example 1 of comparison was heated to 1500 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, and was held at 1500 degrees C for 3 hours, and ceramic parts were obtained.

[0042] The porosity of this ceramic part was 0.05%, Ra was 0.4 micrometers, and Rp was 1.1 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.8 micrometers. the amount of particle -- 10 piece/cm<sup>2</sup> it was . The electron microscope photograph of the ceramic organization of the processing side of this ceramic part is shown in drawing 3 . Moreover, it is NF3 about this ceramic part. The electron microscope photograph of the ceramic organization of a processing side after being exposed to gas is shown in drawing 4 .

[0043] (Example 4 of this invention) The workpiece of the example 1 of comparison was heated to 1600 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, and was held at 1600 degrees C for 3 hours, and ceramic parts were obtained. The porosity of this ceramic part was 0.05%, Ra was 0.4 micrometers, and Rp was 1.4 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 1.3 micrometers. the amount of particle -- 5 piece/cm<sup>2</sup> it was .

[0044] (Example 5 of this invention) The workpiece of the example 1 of comparison was heated to 1700 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in air atmosphere, and was held at 1700 degrees C for 3 hours, and ceramic parts were obtained. The porosity of this ceramic part is 0.04%, Ra is 0.4 micrometers, and Rp was increasing to 3.5 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 1.9 micrometers. the amount of particle -- 4 piece/cm<sup>2</sup> it was .

[0045] (Manufacture of an aluminum nitride sintered compact) It is 0.1% of the weight of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the aluminum nitride powder whose oxygen content 1.3 or less % of the weight and a cation impurity are 0.5 micrometers of mean particle diameters, and is 0.3 or less % of the weight. Powder was added. Wet blending of this end of mixed powder was carried out with the trommel for 3 hours or more using the organic solvent, and the slurry was obtained. The obtained slurry was corned by the spray dryer and granulation powder was obtained. It is this granulation powder Compacting-pressure 200 kg/cm<sup>2</sup> Press forming was carried out, the Plastic solid was obtained, hotpress baking of this Plastic solid was carried out with compacting-pressure 200 kg/cm<sup>2</sup> and the burning temperature of 1800 degrees C, and the sintered compact was obtained.

[0046] Ra of this sintered compact was 1.2-2.5 micrometers, and Rp was 1.9-5.6 micrometers.

[0047] (Example 2 of comparison) The grinding process of this sintered compact was carried out using the diamond rotation grinding stone, and the workpiece of a monotonous configuration was obtained. About this workpiece, porosity was measured by the Archimedes method and the center line depth Rp in center line average surface roughness (Ra) and a roughness curve was measured with the surface roughness meter. Moreover, it is NF3 as it described above. It was exposed to gas and the amount of particle was measured.

[0048] Consequently, the porosity of a workpiece was 0.01%, Ra was 0.1 micrometers, and Rp was 0.4 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.03 micrometers. the amount of particle -- 210 piece/cm<sup>2</sup> it was .

[0049] (Example 6 of this invention) The workpiece of the example 2 of comparison was heated to 1700 degrees C of maximum temperatures by the 200 degrees C [ /hour ] programming rate in nitrogen-gas-atmosphere mind, and was held at 1700 degrees C for 4 hours, and ceramic parts were obtained. The porosity of this ceramic part was 0.01%, Ra was 0.2 micrometers, and Rp was 0.6 micrometers. The radius of curvature of the edge of the processing side of a particle was 0.2 micrometers. the amount of particle -- 10 piece/cm<sup>2</sup> it was .

[0050]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, on the occasion of manufacturing the ceramic parts exposed to a corrosive gas, generating of the particle at the time of exposure to a corrosive gas can be suppressed.

---

[Translation done.]